

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/5313, 5/5317, C08J 5/24, C08G 59/40, 59/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/45061 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. September 1999 (10.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00361 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1999 (10.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 09 211.3 4. März 1998 (04.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PLUNDRICH, Winfried [DE/DE]; Ritter-von-Halt-Strasse 3, D-82110 Germering (DE). WIPFELDER, Ernst [DE/DE]; Neumarkter Strasse 84a, D-81673 München (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, CZ, JP, KR, PL, RO, RU, SI, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: HALOGEN-FREE FLAME RESISTANT COMPOSITE (54) Bezeichnung: HALOGENFREI FLAMMWIDRIGER VERBUNDWERKSTOFF (57) Abstract The invention relates to a halogen-free flame resistant composite comprising a fibrous material and/or a woven material which is impregnated and hardened with a resin matrix. The resin matrix based on an epoxide/anhydride reactive resin is additionally made flame resistant with reactively inserting phosphorous compounds based on acid derivatives. The composite is suited as a light material for use in vehicle manufacturing, for example, for rail vehicles, assembly of motor vehicles and for ship and aircraft components. (57) Zusammenfassung Der Verbundwerkstoff umfasst ein Faser- und/oder Gewebematerial, das mit einer Harzmatrix getränkt und gehärtet ist. Die Harzmatrix auf der Basis eines Epoxid/Anhydrid Reaktionsharzes ist ausserdem mit sich reaktiv einbauenden Phosphorverbindungen auf der Basis von Säurederivaten flammwidrig ausgetüftet. Der Verbundwerkstoff ist als Leichtwerkstoff im Fahrzeugbau, z.B. für Schienenfahrzeuge, Aufbauten von Kraftfahrzeugen sowie für Schiffs- und Flugzeugkomponenten geeignet.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Halogenfrei flammwidriger Verbundwerkstoff.

- 5 Verbundwerkstoffe auf Basis von Epoxidharzen und anorganischen oder organischen Verstärkungsmaterialien haben einerseits aufgrund ihrer relativ einfachen und sicheren Verarbeitung und andererseits aufgrund der damit erzielbaren guten mechanischen und chemischen Eigenschaftswerte herkömmliche
10 Werkstoffe in vielen Bereichen der Technik und des täglichen Lebens erfolgreich ersetzt.

- Bei der Herstellung großflächiger, kundenspezifischer Verbundwerkstoffe hat sich die sogenannte RTM-Technik (Resin-
15 Transfer-Moulding) bewährt. Dazu wird ein Verstärkungsmaterial, z.B. ein Glasfasergewebe in eine Form eingebracht, die anschließend mit Harz befüllt wird. Gegebenenfalls wird der Prozeß durch Druck und/oder Vakuum unterstützt. Damit lassen sich großflächige Teile herstellen, wie sie für den
20 Leichtbau von Flugzeugen, Schiffen und anderen Fahrzeugkomponenten sowie als Gehäuse und Konstruktionswerkstoffe in der Elektro- und Bauindustrie Einsatz finden.

- Unter anderem werden für die RTM-Technik sowohl Epoxid/Amin-
25 als auch Epoxid/Anhydrid-Systeme eingesetzt. Epoxid/Amin-Systeme haben den Vorteil, daß sie bei Raumtemperatur vergossen und gehärtet werden können. Im allgemeinen müssen sie zur vollständigen Aushärtung jedoch thermisch nachgehärtet werden. Epoxid/Anhydrid-Systeme lassen sich bei Raum-
30 temperatur ebenfalls verarbeiten, für die Anhärtung ist aber eine leicht erhöhte Temperatur, z. B. 60 °C, erforderlich. Für den breiten Einsatz, insbesondere für Fahrzeugkomponenten, müssen jedoch derartige Verbundwerkstoffe die strengen Forderungen hinsichtlich Flammwidrigkeit erfüllen.

- 35 Die für die Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau gültige Brandspezifikation beschreibt die DIN 5510. Beispielsweise

wird bei der S4-Klassifizierung gefordert, daß der Kunststoff nach 3-minütiger Beflammung ohne Abtropfen innerhalb weniger Sekunden verlöscht, der Durchmesser des Brandflecks < 20 cm beträgt und darüber hinaus die integrale Rauchgasdichte 50 % nicht übersteigt.

Die Verwendung bekannter Flammenschutzmittel, wie z. B. bromierte Harzkomponenten ist äußerst problematisch, da diese im Störfall, also bei einem Brand oder einer Verschmelzung große Mengen hochkorrosiver bromhaltiger Gase abspalten. Zudem können sie bei der Zersetzung polybromierte Dibenzo-dioxine und Dibenzofurane bilden, die ein hohes toxikologisch-ökotoxikologisches Gefährdungspotential besitzen. Weitere Flammenschutzmittel, wie Antimontrioxid sind ebenfalls ungeeignet, da sie auf der Liste der krebserzeugenden Chemikalien stehen.

Bekannt sind zwar Epoxid/Amin- bzw. Epoxid/Anhydrid-Systeme und Kunststoff-Systeme auf der Basis ungesättigter Polyester, die mittels Aluminiumhydroxid flammwidrig ausgerüstet sind. Nachteilig wirkt sich dabei der erforderliche hohe Füllstoffgehalt auf die Verarbeitbarkeit des Reaktionsharzes und die mechanische Festigkeit des Verbundwerkstoffs aus. Auch wird durch diese Maßnahme der Vorteil der geringen Dichte von Verbundwerkstoffen aufgehoben.

In den Patentanmeldungen WO96/23018 und DE-A 195 06 010 sind flammwidrige Epoxid/Anhydrid-Gießharze beschrieben, bei denen als zusätzliche reaktive Flammschutzkomponenten Phosphin- und/oder Phosphon-säureanhydride zugesetzt werden.

In der älteren deutschen Patentanmeldung 196 39 720.0 sind flammwidrige Epoxid/ Amin-Systeme für den Leichtbau von Schienenfahrzeugen genannt, die epoxifunktionelle Phosphorverbindungen enthalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein für die RTM-Technik geeignetes Reaktionsharz anzugeben, welches verarbeitungsfreundlich ist und welches halogenfrei flammwidrig ausgestattet ist, ohne daß die bei gefüllten Reaktionsharzen beobachteten Nachteile auftreten und welches im Verbund mit faserförmigen Verstärkungsmitteln mechanische hochfeste Verbundwerkstoffe liefert.

Überraschend wurde nun gefunden, daß Epoxid/Anhydrid- Systeme und Flammschutzkomponenten wie Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydride mit faserförmigen Verstärkungsmitteln hochfeste, inhärent flammwidrige Verbundwerkstoffe ergeben, die sich für die Verarbeitung in RTM-Technik bestens eignen.

Derartige Duroplastwerkstoffe zeigen überlegene mechanische und chemische Formstoffeigenschaften und bieten bereits bei geringen Anteilen von reaktiven Phosphorverbindungen hohe Flammfestigkeit.

Durch die große Auswahl an Ausgangskomponenten lassen sich Verbundwerkstoffe mit einem breiten Eigenschaftsspektrum formulieren und damit für eine Vielzahl von Anwendungen maßschneidern.

Die erfindungsgemäßen Massen lassen sich vorteilhaft im RTM-Verfahren verarbeiten, da sie selbst bei erhöhter Verarbeitungstemperatur eine lange, einstellbare Gebrauchsdauer aufweisen. Eine erhöhte Verarbeitungstemperatur bietet darüber hinaus aufgrund der Viskositätserniedrigung ein günstiges Fließ- und Imprägnierverhalten.

Durch den Verzicht auf additive Flammschutzmittel, wie z.B. Aluminiumhydroxid können flammwidrige Verbundwerkstoffe mit niedriger Dichte erhalten werden.

Mechanisches Grundgerüst des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs ist ein Faser- oder Gewebematerial, welches Kohle-,

Glas-, Textil-, Kunststoff- oder Naturfasern, wie z.B. Jutevlies umfassen kann.

Die Harzmatrix umfaßt eine Epoxid/Carbonsäureanhydrid-Mischung, eine reaktive organische Phosphorverbindung auf der Basis eines Säurederivats, einen Reaktionsbeschleuniger und Verarbeitungshilfen, wie Entschäumer, Verlaufmittel und Haftvermittler. Die Reaktionsharzmatrix auf der Basis des Epoxid/Anhydrid-Systems ist annähernd frei wählbar mit der Maßgabe, daß die Viskosität für die RTM-Technik ausreichend niedrig ist. Diese Bedingung wird jedoch von einer Vielzahl von Epoxid/Anhydrid-Systemen erfüllt. Gut geeignet sind z.B. aromatische und cycloaliphatische Polyglycidylether, wie Bisphenol-A- bzw. Bisphenol-F-Diglycidylether, hydrierte Bisphenol-A- bzw. Bisphenol-F-Diglycidylether, Polyglycidylether von Phenol- bzw. Cresol-Formaldehydharzen und cycloaliphatische Glycidylester wie z.B. Hexahydrophthalsäurediglycidylester. Ferner sind gut geeignet cycloaliphatische, ringepoxidierte Harze wie z.B. 3,4-Epoxycyclohexyl-methyl-(3,4-epoxy)cyclohexancarboxylat und Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat.

Als viskositätsreduzierende Epoxidkomponenten können aliphatische difunktionelle Glycidylether, wie Ethylenglycol-diglycidylether, 1,4-Butandiol-diglycidylether, 1,6-Hexandiol-diglycidylether, Neopentyl-diglycidylether, Polypropylen-diglycidylether oder Polytetrahydrofurandiglycidylether, cycloaliphatische difunktionelle Glycidylether, wie Vinylcyclohexendioxid, aliphatische trifunktionelle Glycidylether, wie Trimethylolpropan-triglycidylether oder auch monofunktionelle aromatische Glycidylether, wie p-tert. Butylglycidylether und o-Cresylglycidylether sowie auch monofunktionelle aliphatische Glycidylether, wie n-Butylglycidylether und 2-Ethylhexylglycidylether vorteilhaft eingesetzt.

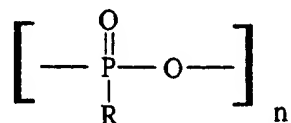
Als Carbonsäureanhydrid werden gängige, vorzugsweise flüssige Anhydride auf Basis von Di- und Tetracarbonsäuren eingesetzt.

Besonders geeignet sind Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid und Methylendomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid.

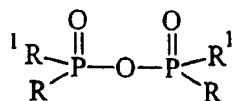
In Abmischung mit flüssigen Anhydriden können auch Bernstein-
 15 säureanhydrid und Phthalsäureanhydrid als auch Benzol-
 1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid eingesetzt werden.

10 Als reaktive organische Posphorverbindung sind organische Derivate von Phosphorsäure, Phosphinsäure, Phosphonsäure und Phosphinoxid geeignet.

Besonders vorteilhaft sind Phosphonsäureanhydride der all-
 15 gemeinen Strukturformel



und Phosphinsäureanhydride der allgemeinen Strukturformel
 20



bei denen R und R¹ unabhängig voneinander ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 40 C-Atomen oder ein cycloaliphatischer
 25 oder ein Arylrest und n eine ganze Zahl ist.

Zur Viskositätserniedrigung können dem P-haltigen Epoxid/ Anhydrid-System zusätzlich niederviskose Glycidylester von Phosphonsäurederivaten zugemischt werden. Wichtige Vertreter
 30 dieser Stoffklasse sind z.B. Methyl-, Propyl- oder Phenyl-Phosphonsäurediglycidylester.

Diese letztgenannten P-Verbindungen weisen jedoch einen relativ niedrigen Phosphorgehalt im Vergleich zu Propanphosphonsäureanhydrid auf, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht.

5 Tabelle 1: Kennwerte für die P-Komponenten

P-Komponenten	P-Gehalt der Komponenten (theoretisch) (%)	Anteile der P-Komponenten in den Harzformulierungen bei		
		P = 3 %	P = 4 %	P = 5 %
Phenylphosphonsäurediglycidylester	11,4	26,3	35,1	43,9
Methanphosphonsäurediglycidylester	14,8	20,3	27,0	33,8
Propanphosphonsäureanhydrid	29,0	10,3	13,8	17,2

Die beste FlammSchutzwirkung erfindungsgemäßer Verbundwerkstoffe werden unter den P-Verbindungen mit z.B. Propanphosphonsäureanhydrid erzielt, das außerdem in relativ niedriger Konzentration eingesetzt werden kann.

Die genannten P-haltigen Verbindungen härten zusammen mit dem Epoxid/Anhydrid-System aus und werden in das entstehende Netzwerk der Reaktionsharzmatrix eingebunden. Eine besonders gute Einbindung in die Harzmatrix erfährt eine Phosphorverbindung, deren Einbindung über zumindest zwei der genannten reaktiven Gruppen erfolgen kann.

20

Das Verhältnis der Epoxidfunktion zur Anhydridfunktion, bestehend aus P-freiem Anhydrid und P-haltigem Anhydrid, liegt bei 1,0 : 0,7 bis 1,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 1,0 : 0,9 und 1,0 : 1,0.

5

Die Reaktivität der Reaktionsharzmasse wird durch die phosphorhaltige Verbindung im Vergleich zu einer phosphorfreien Reaktionsharzmasse nicht beeinflusst. Darüber hinaus kann die Reaktivität der gesamten Reaktionsharzmasse über einen frei wählbaren Reaktionsbeschleuniger eingestellt werden.

10

Vorzugsweise werden als Reaktionsbeschleuniger tertiäre Amine, z.B. Dimethylbenzylamin oder Tris-Dimethylaminomethylphenol, Organometallkomplexe oder Imidazole, z. B.

15

2,4-Ethylmethylimidazol, 1-Methylimidazol oder in 1-Stellung cyanoethylierte Imidazole, wie 1-Cyanoethyl-2-Phenyl-Imidazol eingesetzt.

Durch die Auswahl geeigneter Beschleunigersysteme und Konzentrationen ist es möglich, die Reaktivität der Reaktionsharzmasse so einzustellen, daß einerseits bei 60 °C eine lange, an das RTM-Verfahren angepaßte Gebrauchsdauer erhalten wird und andererseits bei 60 °C angehärtet und innerhalb 10 h entformt werden kann.

25

Figur 1 zeigt den isothermen Viskositätsverlauf eines P-haltigen Epoxid/Anhydrid-Systems bei unterschiedlichen Temperaturen. Die dargestellte erfindungsgemäße Mischung besitzt einen P-Gehalt von 2,5 (Gewichts-)% und einen Beschleunigergehalt von 1%. Aus dem Viskositätsverlauf läßt sich z.B. eine Gebrauchsdauer bei 60 °C von > 3 Stunden ableiten.

30

Eine ausreichende Gebrauchsdauer, die gerade bei der Herstellung großer Module, wie sie z.B. für den Schienenfahrzeugbau vorteilhaft ist, wird mit einem Beschleunigeranteil von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise unter 1,0 Gewichtsprozent erreicht.

35

Vorteilhafte Gebrauchseigenschaften weist ein Verbundwerkstoff auf, dessen Harzmatrix eine zwischen 20 und 60 °C liegende Verarbeitungstemperatur hat, das bei der Verarbeitungstemperatur eine Viskosität von weniger als 300 mPa.s zeigt und welche eine Gebrauchsdauer von zumindest einer Stunde besitzt.

Der Verbundwerkstoff hat den weiteren Vorteil, daß der Flamm-
schutz mittels Phosphormodifizierung der organischen Harz-
matrix umweltunbedenklich ist, da im Brandfall oder durch
Verschmelzung keine toxischen Substanzen freigesetzt werden.
Durch die chemische Einbindung der Phosphorverbindung in die
gehärtete Harzmatrix und damit in den Verbundwerkstoff ist
die Phosphorverbindung darin auch alterungsstabil gegen Aus-
schwitzen, Auswaschen oder sonstige Erosion eingebaut.

Da die Flammsechutzeigenschaften der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe ohne zusätzliche spezifisch schwerere anorganische Additive erhalten werden, zeigen diese auch ein relativ geringes spezifisches Gewicht, so daß eine bevorzugte Verwendung für den Fahrzeugbau gegeben ist, bei der eine Gewichtsverminderung entscheidende Vorteile bringt.

Aufgrund der guten Verarbeitbarkeit der Harzmasse bzw. des mit der Harzmatrix getränkten Faser- oder Gwebematerials wird auch eine gute Auffüllung der Gießform beim Herstellen des Verbundwerkstoffs erzielt, die beim Verbundwerkstoff glatte und saubere Oberflächen schafft, die keinerlei Oberflächen-
nachbehandlung mehr bedürfen und mit herkömmlichen Lacken überziehbar sind. Zwischen dem faserhaltigen Material und der Harzmatrix bildet sich eine gute Haftung aus, die die Stabilität des Verbundwerkstoffs positiv beeinflusst. Die gute Benetzung der Fasern mit der Harzmatrix und die gute Haftung im gehärteten Zustand sind mit dafür verantwortlich, daß die Nachbrennzeiten nach dem Beflammen des Verbundwerkstoffs nur wenige Sekunden betragen.

Ein Verbundwerkstoff mit einem ausreichenden Flammschutz wird erhalten, wenn in der Harzmatix Phosphorgehalte von 2 bis 5 Gewichtsprozent eingestellt werden. Die Einstellung dieses Phosphorgehalts gelingt mit einem relativ geringen Anteil an Phosphorverbindung, wenn diese bereits von sich aus einen hohen Phosphorgehalt aufweist. Wie in Tabelle 1 beschrieben, weisen Phenylphosphonsäurediglycidylester einen Phosphorgehalt von 11,4 Gewichtsprozent, Methanphosphonsäurediglycidylester von 14,8 Gewichtsprozent und Propanphosphonsäureanhydrid von 29,0 Gewichtsprozent auf. Mit diesen Phosphorgehalten der Phosphorverbindung wird beispielsweise ein Phosphorgehalt von 3 Prozent in der Reaktionsharzmatrix erhalten, wenn die Phosphorverbindung in der Harzmatrix in einem Anteil von jeweils 26,3, 20,3 bzw. 10,3 Gewichtsprozent zugesetzt wird. Insbesondere der hohe Phosphorgehalt des Phosphonsäureanhydrids ermöglicht es, einen niedrigen Anteil an Phosphorverbindung für einen ausreichenden Flammschutz zuzusetzen. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß das ansonsten praktisch frei wählbare Epoxid/Anhydrid-System in seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften nahezu unverändert bleibt und nicht negativ beeinflusst wird. Durch die chemische Einbindung der Phosphorkomponente in die gehärtete Harzmatrix fungiert die Phosphorverbindung als aktive Härterkomponente und nicht etwa als unreaktives Additiv, welches die Eigenschaften bei zu großer Dosierung nachteilig beeinflussen könnte.

Der niedrige Gehalt an Phosphorverbindung ist auch positiv für die potentielle Hydrolyseempfindlichkeit der gehärteten Harzmatrix. Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe zeigen eine nur geringe Wasseraufnahme von weniger als 0,5 Prozent, der typische Wert liegt bei 0,2 Prozent.

Ein Verbundwerkstoff, der insbesondere zur Herstellung großflächiger selbsttragender Teile, insbesondere für den Fahrzeugbau geeignet ist, wird durch zusätzlichen Einbau einer

Schicht eines Leichtbauwerkstoffes, insbesondere einer Schaumstoffschicht in einen dann dreischichtigen Verbundwerkstoff erhalten. Zu dessen Herstellung wird ein Leichtbauwerkstoff, z.B. ein Schaumkern beiderseits mit mehreren Lagen faserhaltigen Gewebes in eine Form gegeben, gepreßt und mit Harz imprägniert. Die vollständige Füllung der Form kann durch Einfüllen der Harzmatrix unter Druck und gegebenenfalls Evakuieren der Form erzielt werden. Dieses saubere vollständige Befüllen der Form wird durch die niedrige Viskosität und die lange Gebrauchsdauer der Reaktionsharzmasse unterstützt.

Ein geeigneter Schaumstoff für ein entsprechendes erfindungsgemäßes Verbundmaterial wird aus Polyurethan oder PVC erhalten. Auch wabenförmige Strukturen mit beidseitig faserverstärktem Reaktionsharzauftrag lassen sich einfach aufbauen.

Vorzugsweise wird eine Gießform verwendet, die nach dem Befüllen mit der Harzmasse auf eine Vorhärte-temperatur von zumindest 60 °C aufgeheizt werden kann. Bei dieser Vorhärte-temperatur härtet die Harzmasse soweit aus, daß der angehärtete Verbundwerkstoff problemlos aus der Form entnommen und bei höherer Temperatur ausgehärtet werden kann. Im allgemeinen ist eine Vorhärte-dauer von ca. 10 Stunden ausreichend.

Ein erfindungsgemäßer Verbundwerkstoff umfaßt zumindest ein faserhaltiges Material, das mit einer Harzmatrix getränkt und gehärtet ist. Die Verarbeitung mittels RTM-Verfahren in der geschlossenen Gießform ermöglicht es, neben dem faserhaltigen Material noch weitere davon verschiedene Schichten in das Verbundmaterial mit einzubauen. Neben den bereits genannten Schaumstoffen können dies auch andere Schichten sein. Ein Verbundwerkstoff mit einem Schaumstoff ist insbesondere wegen des relativ niedrigen Gewichts und der dabei gleichzeitig erzielten guten mechanischen und wärmeisolierenden Eigenschaften für den Fahrzeugbau geeignet. Beispielsweise lassen sich

Module für Kabinen von Schienenfahrzeugen aus diesem Material in einfacher Weise herstellen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungs-
5 beispielen und der dazugehörigen weiteren zwei Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt den isothermen Viskositätsverlauf eines P-
haltigen Epoxid/Anhydrid-Systems

10

Figuren 2 und 3 zeigen einen ersten (zweikomponentigen) und
einen zweiten (dreikomponentigen) Verbundwerkstoff im
schematischen Querschnitt

15 Beispiel 1

435,2 Masseteile Bisphenol-F-diglycidylether (Rütapox 0158,
Bakelite), 108,8 Masseteile Epoxy-Phenol-Novolak (DEN 438,
Dow Corning), 4,9 Masseteile Haftvermittler (A187, Wacker),
20 1,0 Masseteile Entschäumer (A500, Byk) werden mit 318,4
Masseteilen Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (Härter M,
Hüls), 120,8 Masseteilen der Phosphorkomponente Propan-
phosphonsäureanhydrid und 10,9 Masseteilen Beschleuniger
1-Methylimidazol bei 60 - 70 °C gemischt, entgast und dann in
25 eine 4 mm dicke Plattengießform, die mit 12 Lagen Glasgewebe
(390 g/m²) und 1 Lage Glasvlies versehen ist, unter leichtem
Vakuum von 0,5 mbar gefüllt.

Diese Reaktionsharzmatrix, die einen Phosphorgehalt von nur
30 3,5 % Phosphor aufweist, hat bei 60 °C eine Gebrauchs-dauer
von > 3 Stunden. Die Viskosität liegt bei 200 mPas.

Nach der Anhärtung 10 h bei 60 °C wird entformt. Erhalten
wird eine formfeste, klebfreie Platte, die dann 2 Stunden bei
35 120 °C nachgehärtet wird.

Figur 1 zeigt die Platte 1 im schematischen Querschnitt. Allgemein wird im Verbundwerkstoff ein hoher Anteil an faserhaltigem Material 2 angestrebt, der bis zu 60 Volumenprozent erreichen kann. Mit einem höheren Anteil an hier nur schematisch dargestelltem faserhaltigen Material erreicht der Verbundwerkstoff eine höhere mechanische Festigkeit. Die gehärtete Harzmatrix ist in der Figur mit 3 bezeichnet. Neben dem im Beispiel verwendeten Glasvlies sind genauso gut Kohle-, Textil- oder auch für hohe Festigkeiten Aramidfasern geeignet.

Die vergossene Platte, die einen Glasfaseranteil von 60 Masseprozent aufweist, zeigt nach der Anhärtung eine Glasübergangstemperatur von 82 °C und nach der vollständigen Aushärtung eine Glasübergangstemperatur von 97 °C. Die Oberflächen sind glatt und homogen und lassen sich mit Lack ohne zusätzliche Nachbehandlung gut beschichten.

Daraus hergestellte Prüfkörper weisen hohe mechanische Festigkeiten, z.B. E-Modul > 23 GPa (Biegeversuch nach DIN 53452) und eine geringe Wasseraufnahme nach DIN 53495 mit 0,20 % nach 3 Tagen bei 23 °C auf.

Das Brandverhalten für Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau wird nach DIN 5510-2 erfüllt, sowohl bei der Flammsschutzspezifikation nach Klassifizierung S4 (Nachbrenndauer 5 sec, Schadensgröße der Flamme 13 cm) als auch bei der Rauchgasdichte nach Klassifizierung SR 2 (45 % Lichtschwächung - Integral über die gesamte Versuchsdauer).

Beispiel 2

348,8 Masseteile cycloaliphatisches Epoxid (CY 179, Ciba Geigy), 149,5 Masseteile Reaktivverdünner Butandiol-diglycidylether (DY026, Ciba Geigy), 4,7 Masseteile Haftvermittler 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (Glymo, Hüls), 0,9 Masseteile Entschäumer (A500, Byk) werden mit 311,9

Masseteilen Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (Härter M, Hüls), 173,9 Masseteilen Propanphosphonsäureanhydrid und 10,2 Masseteilen Beschleuniger 1-Methylimidazol bei Raumtemperatur gemischt und entgast. Dieses Reaktionsharzgemisch weist bei
5 25 °C eine Viskosität von 280 mPas auf; die Gebrauchsdauer liegt bei > 4 Stunden.

Mit dieser Reaktionsharzmatrix wird bei Raumtemperatur mittels RTM-Technik ein 58 mm dicker Verbundwerkstoff hergestellt, bestehend aus einem 50 mm dicken festen Polyurethanschaum-Material (mittig angeordnet) und pro Seite mit jeweils
10 12 Lagen Glasgewebe. Nach der Anhärtung 3 h bei 80 °C kann entformt werden.

15 Nach der Aushärtung (3 h bei 120 °C) wird eine Glasübergangstemperatur von 92 °C erhalten. Der hergestellte Duroplastwerkstoff, der einen sehr guten Verbund zwischen Polyurethanschaumkern und glasfasergefüllter Epoxidharzschicht ergibt, erfüllt die Anforderungen als Werkstoff, wie z.B. zum Einsatz
20 von Wagenkastenmodulen für Schienenfahrzeuge, hinsichtlich Flammenschutzspezifikation, mechanischer, elektrischer und chemischer Formstoffeigenschaften. Damit kann z.B. ein Fahrzeugkasten für ein Schienenfahrzeug ohne zusätzliche Stützelemente hergestellt werden.

25 Figur 2 zeigt allgemein einen dreischichtigen Verbundwerkstoff im schematischen Querschnitt durch die Schichten mit der Schaumstoffschicht 4 und der ausgehärteten Reaktionsharzmatrix mit dem Fasermaterial 2.

30

Beispiel 3

In einem auf 40 °C erwärmten, vakuumdichten Gießformwerkzeug, in dem 12 Lagen Glasgewebe (390 g/m², 0,45 mm) und 1 Lage
35 Glasvlies eingelegt sind, wird ein Plattenprüfkörper der Größe 500 mm x 190 mm x 5 mm hergestellt. Der Verguß wird im Vakuum (ca. 10 mbar) mit einer auf 40 °C erwärmten Reaktions-

harzmatrix, bestehend aus 146,9 Masseteilen Bisphenol-F-diglycidylether (Rütapox 0158, Bakelite), 36,7 Masseteilen Epoxy-Phenol-Novolak (DEN 438, Dow Corning), 60,4 Masseteilen der epoxidhaltigen Phosphorkomponente Phenylphosphonsäure-diglycidylester (Höchst), 55,9 Masseteilen der anhydridhaltigen Phosphorkomponente Propanphosphonsäureanhydrid, 153,4 Masseteilen Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (Hüls), 2,1 Masseteilen 3-Glycidyloxy-propyltrimethoxysilan (Hüls), 0,5 Masseteilen Entschäumer (A 500, Byk) und 4,6 Masseteilen 1-Methylimidazol (Fluka), durchgeführt. Der Phosphorgehalt beträgt 5,0 %.

Diese Reaktionsharzmatrix weist eine niedrige Viskosität von 520 mPas bei 25 °C, 220 mPas bei 40 °C und 140 mPas bei 60 °C auf. Die Gebrauchsdauer bei 40 °C ist > 6 h. Nach 4 stündiger Anhärtung bei 80 °C wird ein leicht entformbarer, fester Plattenformkörper mit einer Glasübergangstemperatur von 81 °C erhalten. Die vollständige Aushärtung mit einer Glasübergangstemperatur von 91 °C wird nach 4 h bei 100 °C erreicht. Derart hergestellte flammwidrige, glasfaserverstärkte Formstoffe erfüllen ebenfalls das Brandverhalten nach DIN 5510-2.

Beispiel 4

Zur weiteren Reduzierung der Rauchgasdichte werden zu der im Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsharzlösung (Reaktionsharzmatrix) 50,0 Masseteile getrocknetes Calciumcarbonat (Type CCP, mittlerer Teilchendurchmesser 0,9 µm, Fa. Schäfer) zugegeben. Eine Sedimentation des Füllstoffes ist während der Verarbeitung nicht festzustellen. Ebenso zeigt der feinkörnige Füllstoff keine Beeinträchtigung beim Vergießen. Die Gebrauchsdauer von >3 h bleibt erhalten. Der Füllstoff von 5% erhöht die Viskosität nur geringfügig.

Die Herstellung von faserverstärkten Plattenprüfkörpern erfolgt ebenfalls wie in Beispiel 1 beschrieben. Erreicht wird die Flammenschutzspezifikation nach DIN 5510-2 mit einer Nach-

brenndauer von 0 sec und einer Schadenshöhe von 14 cm (Klassifizierung S4) und einer integralen Rauchgasdichte nach Klassifizierung SR 2 (Lichtschwächung 35 %).

5 Beispiel 5

- 240,8 Masseteile Bisphenol-F-diglycidylether (Rütapox 0158, Bakelite), 60,2 Masseteile Epoxy-Phenol-Novolak (DEN 438, Dow Corning), 2,8 Masseteile Haftvermittler (A187, Wacker), 0,5
- 10 Masseteile Entschäumer (A500, Byk) werden mit 176,2 Masseteilen Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (Härter M, Hüls), 66,8 Masseteilen der Phosphorkomponente Propanphosphonsäureanhydrid und 2,7 Masseteilen Beschleuniger
- 1-Methylimidazol bei 60 - 70 °C gemischt, entgast und dann
- 15 in eine 3 mm dicke Plattengießform, die mit 8 Lagen Kohlefasergewebe versehen ist, unter Vakuum von 30 mbar gefüllt.

Diese bei 80 °C sehr gut verarbeitbare gießfähige Reaktionsharzmatrix weist eine niedere Viskosität von 120 mPas auf.

- 20 Die Gebrauchsdauer bei 80 °C liegt bei > 1 Stunde, bei 70 °C > 3 Stunden. Der Phosphorgehalt liegt bei 3,5 %.

- Die Anhärtung erfolgt während 3 Stunden bei 100 ° (T_g = 84 °C) oder 1 Stunde bei 120 °C. Nach dem Entformen wird eine form-
- 25 feste, klebfreie Platte erhalten, die dann noch 3 Stunden bei 150 °C (T_g = 100 °C) oder 1 Stunde bei 160 °C nachgehärtet wird.

- Die Oberfläche der hergestellten Platte, deren Kohlefaser-
- 30 anteil bei 60 Volumen % liegt, ist glatt und zeigt ein homogenes Aussehen. Sie kann ohne zusätzliche Nachbehandlung mit Lack gut beschichtet werden.

- Daraus hergestellte Prüfkörper weisen hohe mechanische Fe-
- 35 stigkeiten, z.B. E-Modul > 25 GPa (Biegeversuch nach DIN 53452) und eine geringe Wasseraufnahme nach DIN 53495 mit 0,18 % nach 3 Tagen bei 23 °C auf.

Die hergestellte Platte erfüllt das Brandverhalten für Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau nach DIN 5510-2. Erhalten wird die Flammenschutzspezifikation nach Klassifizierung S 4, mit
5 einer Nachbrenndauer von 0 sec und einer Flammenschadensgröße von 12 cm und einer Spezifikation bei der Rauchgasdichte nach Klassifizierung SR 2 mit einer integralen Lichtschwächung von nur 24 %.

Patentansprüche

1. Halogenfrei flammwidriger Verbundwerkstoff, umfassend ein Faser- und/oder Gewebematerial, das mit einer Harzmatrix getränkt und gehärtet ist, wobei die Harzmatrix zumindest aus folgenden Bestandteilen aufgebaut ist
- 5
- A) einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Epoxidharz, bevorzugt einem niederviskosen Epoxidharz,
- 10
- B) einem Carbonsäureanhydrid als Härter, vorzugsweise einem flüssigen Carbonsäureanhydrid
- C) einer oder mehreren Phosphorverbindungen auf der Basis von Säurederivaten,
- 15
- D) einem in der Epoxidharzchemie gebräuchlichen Reaktionsbeschleuniger, wie z.B. einem tertiärem Amin und/oder Imidazol oder Organometallkomplex
- E) einer oder mehreren Verarbeitungshilfen, wie Füllstoff, Entschäumer, Verlaufhilfsmittel, Haftvermittler.
- 20
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, mit einem auf die Harzmatrix bezogenen Phosphorgehalt von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent.
- 25
3. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem die Phosphorverbindung C) ausgewählt ist aus einem Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydrid.
- 30
4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem die Phosphorverbindung C) ausgewählt ist aus dem sauren Ester eines Di- oder Tetracarbonsäureanhydrids mit einer hydroxyfunktionellen Phosphin- oder Phosphonsäureverbindung.
5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem die Phosphorverbindung C) ausgewählt ist aus Glycidylestern von Phosphonsäuren.
- 35

6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2,
bei dem die Phosphorverbindung C) ausgewählt ist aus
Mischungen nach Ansprüchen 3 bis 5.
- 5 7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
bei dem das Verhältnis der Epoxidharzfunktion zur Anhydrid-
funktion 1,0 : 0,7 bis 1,0 : 1,0 beträgt und vorzugsweise
zwischen 1,0 : 0,9 und 1,0 : 1,0 liegt.
- 10 8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 7,
bei dem durch Auswahl und Konzentration des Beschleunigers
(Komponente D) die Reaktivität so eingestellt werden kann,
daß zum einen die Anhärtung bei niedriger Temperatur, z.B. 60
°C durchgeführt werden kann und zum anderen die Harzmischung
15 eine lange Gebrauchsdauer aufweist und bei erhöhter Tempera-
tur z.B. 80°C angehärtet werden kann.
9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 bis 8,
bei dem die Komponente E) aus Quarzgut, Aluminiumhydroxid,
20 Calcium-carbonat, Graphit und/oder Ruß ausgewählt ist.
10. Verbundwerkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
mit einem Faser- und/oder Gewebematerial auf der Basis anor-
ganischer oder organischer Verstärkungsmaterialien in Form
25 von Fasern, Vliesen oder Geweben, insbesondere Glas-, Kohle-,
Textil- oder Naturfasern.
11. Verbundwerkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
die beiderseits einer Schaumstoffschicht und im festen Ver-
30 bund mit dieser jeweils mehrere Lagen eines mit einer Harzma-
trix getränkten faserhaltigen Gewebes umfassen.
12. Verfahren zum Herstellen eines Verbundwerkstoffs nach ei-
nem der Ansprüche 1 bis 11,
35 - bei dem in einer geschlossenen Gießform mehrere Lagen ei-
nes faserhaltigen Gewebes ausgelegt werden

- bei dem sowohl die Epoxidharzmischung, als auch die Gießform auf Raumtemperatur oder erhöhte Temperatur gebracht werden kann
 - bei dem die Komponenten A) bis E) vermischt und anschließend bei der Verarbeitungstemperatur blasenfrei in die 60 °C warme Gießform mittels eines Injektionsverfahrens eingefüllt werden
 - bei dem die Gießform auf eine Anhärtetemperatur von zumindest 60°C gebracht und die Epoxidharzmischung dabei angehärtet wird
 - bei dem der angehärtete Verbundwerkstoff entformt und bei erhöhter Temperatur ausgehärtet wird oder bei dem der Verbundwerkstoff in der Gießform bei erhöhter Temperatur ausgehärtet und anschließend entformt wird.
13. Verwendung eines Verbundwerkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Leichtwerkstoff im Fahrzeugbau, z.B. für Schienenfahrzeuge, Aufbauten von Kraftfahrzeugen und Schiffs- und Flugzeugkomponenten.

FIG 1

Viskosität (mPas)

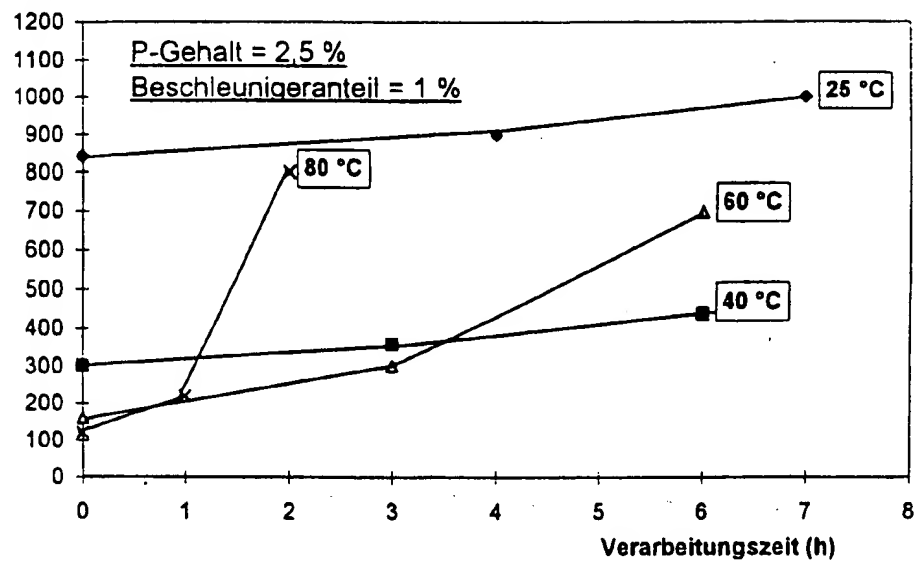


FIG 2

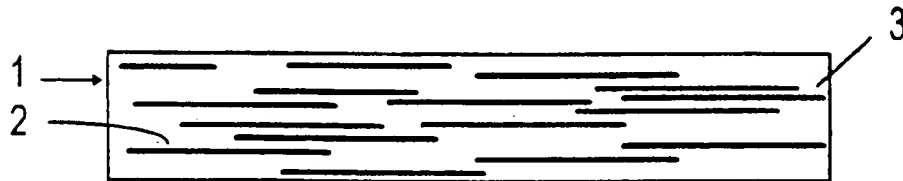
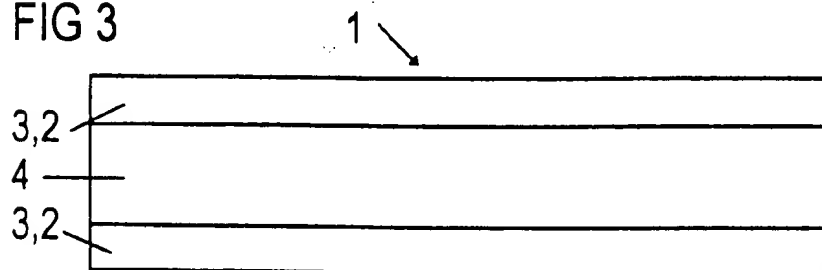


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 99/00361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/5313 C08K5/5317 C08J5/24 C08G59/40 C08G59/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C08J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 380 571 A (FRETZ JR EDWARD R ET AL) 19 April 1983 see column 2, line 18-24; claims 1,2; example 1; table 1 ---	1,4,7, 10,13
X	US 4 085 247 A (GODFRIED LEO M) 18 April 1978 see column 3, line 34-40; claims 1,5; examples 1-3 ---	1,10,11
A	DE 195 06 010 A (SIEMENS AG) 22 August 1996 cited in the application see examples 2-4 -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 1999

Date of mailing of the international search report

14/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/00361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4380571 A	19-04-1983	US 4345059 A	17-08-1982
		US 4440944 A	03-04-1984
		AR 228093 A	14-01-1983
		AT 21409 T	15-08-1986
		AU 552464 B	05-06-1986
		AU 8376882 A	25-11-1982
		BR 8202845 A	26-04-1983
		CA 1184699 A	26-03-1985
		EP 0066171 A	08-12-1982
		JP 1355288 C	24-12-1986
		JP 60166457 A	29-08-1985
		JP 61019435 B	17-05-1986
		JP 1312656 C	11-04-1986
		JP 57195141 A	30-11-1982
		JP 60036212 B	19-08-1985
		ZA 8203441 A	30-03-1983
US 4085247 A	18-04-1978	NL 7101806 A	15-08-1972
		US 3981832 A	21-09-1976
		AU 462391 B	06-06-1975
		AU 3836972 A	02-08-1973
		DE 2206602 A	24-08-1972
		FR 2125317 A	29-09-1972
		GB 1374525 A	20-11-1974
		JP 57053381 B	12-11-1982
		US 3839239 A	01-10-1976
DE 19506010 A	22-08-1996	EP 0721965 A	17-07-1996
		JP 8231683 A	10-09-1996
		US 5837771 A	17-11-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00361

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K5/5313 C08K5/5317 C08J5/24 C08G59/40 C08G59/42

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C08J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 380 571 A (FRETZ JR EDWARD R ET AL) 19. April 1983 siehe Spalte 2, Zeile 18-24; Ansprüche 1,2; Beispiel 1; Tabelle 1 ---	1,4,7, 10,13
X	US 4 085 247 A (GODFRIED LEO M) 18. April 1978 siehe Spalte 3, Zeile 34-40; Ansprüche 1,5; Beispiele 1-3 ---	1,10,11
A	DE 195 06 010 A (SIEMENS AG) 22. August 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 2-4 -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/07/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00361

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4380571 A	19-04-1983	US 4345059 A	17-08-1982
		US 4440944 A	03-04-1984
		AR 228093 A	14-01-1983
		AT 21409 T	15-08-1986
		AU 552464 B	05-06-1986
		AU 8376882 A	25-11-1982
		BR 8202845 A	26-04-1983
		CA 1184699 A	26-03-1985
		EP 0066171 A	08-12-1982
		JP 1355288 C	24-12-1986
		JP 60166457 A	29-08-1985
		JP 61019435 B	17-05-1986
		JP 1312656 C	11-04-1986
		JP 57195141 A	30-11-1982
		JP 60036212 B	19-08-1985
		ZA 8203441 A	30-03-1983
US 4085247 A	18-04-1978	NL 7101806 A	15-08-1972
		US 3981832 A	21-09-1976
		AU 462391 B	06-06-1975
		AU 3836972 A	02-08-1973
		DE 2206602 A	24-08-1972
		FR 2125317 A	29-09-1972
		GB 1374525 A	20-11-1974
		JP 57053381 B	12-11-1982
DE 19506010 A	22-08-1996	US 3839239 A	01-10-1976
		EP 0721965 A	17-07-1996
		JP 8231683 A	10-09-1996
		US 5837771 A	17-11-1998

Formblatt PCT/SA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)